

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-136395

(43)Date of publication of application : 16.05.2000

(51)Int.Cl.

C10M101/02  
C10M105/06  
C10M137/04  
// C10N 20:00  
C10N 30:06  
C10N 40:30

(21)Application number : 10-312077

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 02.11.1998

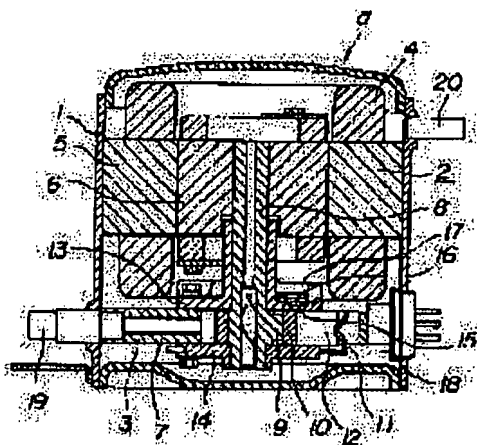
(72)Inventor : SAITO TAKAYUKI  
TAKAHASHI YASUKI

## (54) REFRIGERATOR OIL COMPOSITION FOR HYDROCARBON REFRIGERANT

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To inhibit the seizure in a sliding part of a compressor by adding an extreme pressure additive to a base oil of a refrigerator oil composition used for a refrigerating cycle using a hydrocarbon refrigerant.

**SOLUTION:** This composition is prepared by adding 0.5-1.0 wt.% extreme pressure additive to a base oil of a refrigerator oil composition used for a refrigerating cycle using a hydrocarbon (e.g. n-propane or i-butane) as the refrigerant. A naphthenic, paraffinic, or alkylbenzene oil having a pour point of -15°C or lower is used as the base oil. At least one extreme pressure additive selected from among sulfur-based ones (e.g. an organic polysulfide), halogen-based ones (e.g. chlorinated polyphenyl), phosphorus-based ones (e.g. tricresyl phosphate), and organometallic compound-based ones (e.g. lead naphthenate) is used. When a compressor is operated, the refrigerant is charged through a suction pipe 19 into a cylinder 7, is then compressed with a roller 10 and a vane 12, and is discharged into a muffler 17. The refrigerator oil composition is supplied to the sliding faces of sliding members of the roller 10 or the vane 12 to lubricate the sliding faces and is circulated to be reused.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-136395  
(P2000-136395A)

(43) 公開日 平成12年5月16日 (2000. 5. 16)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 1 0 M 101/02		C 1 0 M 101/02	4 H 1 0 4
105/06		105/06	
137/04		137/04	
// C 1 0 N 20:00			
30:06			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

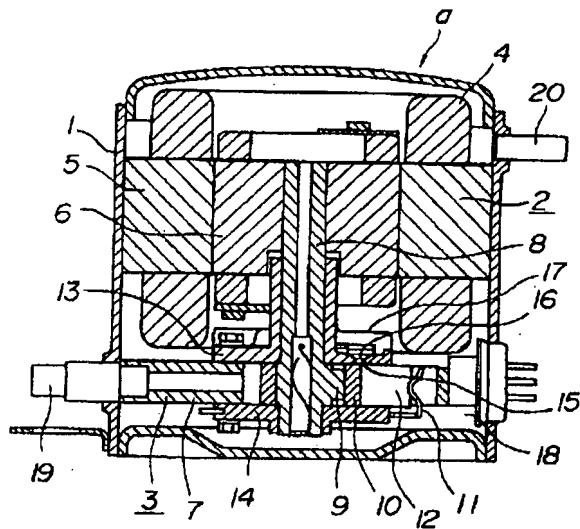
(21) 出願番号	特願平10-312077	(71) 出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号
(22) 出願日	平成10年11月 2 日 (1998. 11. 2)	(72) 発明者	齋藤 貴之 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三 洋電機株式会社内
		(72) 発明者	高橋 康樹 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三 洋電機株式会社内
		(74) 代理人	100062225 弁理士 秋元 輝雄 F ターム (参考) 4H104 BA04A BH03C DA02A EB08 PA20

(54) 【発明の名称】 炭化水素系冷媒用冷凍機油組成物

(57) 【要約】

【課題】 炭化水素系冷媒を用いても圧縮機の潤滑不良やドライヤやキャピラリチューブのスラッジによる詰まり問題などがなく、特に圧縮機の摺動部における焼き付きや、摩耗量の増大などの問題がない冷凍機油組成物を提供する。

【解決手段】 例えば流動点が $-15^{\circ}\text{C}$ 以下のナフテン油、パラフィン油、アルキルベンゼン油およびこれらの2つ以上の混合物から選択される基油に、トリクレジルホスフェートなどの極圧添加剤を添加した炭化水素系冷媒用冷凍機油組成物を用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 冷媒として炭化水素系冷媒を用いた冷凍サイクルに使用する冷凍機油組成物であって、基油に極圧添加剤を添加したことを特徴とする炭化水素系冷媒用冷凍機油組成物。

【請求項 2】 基油が流動点が $-15^{\circ}\text{C}$ 以下のナフテン油、パラフィン油、アルキルベンゼン油およびこれらの 2 つ以上の混合物から選択される油であり、極圧添加剤がトリクレジルホスフェートであることを特徴とする請求項 1 記載の炭化水素系冷媒用冷凍機油組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は炭化水素系冷媒用冷凍機油組成物に関するものであり、さらに詳しくは炭化水素系冷媒を用いた冷凍サイクルに使用する冷凍機油組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】冷蔵庫、自動販売機及びショーケース用の圧縮機は従来冷媒としてジクロロジフルオロメタン

(R12)が多く使用され、また、空気調和機などは冷媒としてクロロジフルオロメタン(R22)が使用されていた。そして、冷凍機油としては流動点が $-15^{\circ}\text{C}$ 以下のナフテン油、パラフィン油、アルキルベンゼン油およびこれらの 2 つ以上の混合物が用いられていた。これらの CFC 系冷媒は分子内に塩素基を有するため冷媒自体が極圧剤として働くので圧縮機の摺動部における金属凝着に起因する焼き付きがなく、摩耗量も少なく、信頼性の高い製品が提供されていた。しかし、これらの CFC 系冷媒は、その高いオゾン破壊の潜在性により、大気中に放出されて地球上空のオゾン層に到達すると、このオゾン層を破壊する問題からフロン規制の対象となっている。

【0003】このオゾン層の破壊は、冷媒中の塩素基(C1)により引き起こされる。そこで、塩素基を含まない冷媒、例えば、ジフルオロメタン(HFC-32、R-32)、1,1-ジフルオロエタン(HFC-152a、R-152a)、トリフルオロメタン(HFC-23、R-23)、ペンタフルオロエタン(HFC-125、R-125)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC-134a、R-134a)、1,1,1-トリフルオロエタン(HFC-143a、R-143a)、塩素基と水素を含まないフルオロカーボン系冷媒(FC系冷媒)などが前記冷媒の代替冷媒として考えられている。しかし R134a などの HFC 系冷媒などはオゾン層の破壊の危険は抑制されるものの、地球温暖化効果が炭酸ガスより高い問題があるとともに、前記の鉱物油(ナフテン油、パラフィン油)やアルキルベンゼン油などの冷凍機油との相溶性が悪く、圧縮機への油の戻りの悪化や寝込み起動時の分離冷媒の吸い上げなどから圧縮機の潤滑不良に至る問題がある。

【0004】このため、R134a などの HFC 系冷媒と相溶性のある冷凍機油としてポリオールエステル系油が検討されているが、このポリオールエステル系油は圧縮機に使用する場合に、圧縮機内部の摺動部材の摩擦・摩耗が大きく温度が上昇しやすいので、その熱により加水分解したり、酸化鉄などの作用で分解したりして、脂肪酸や金属石鹸などが生じ、この脂肪酸などにより摺動部材に腐食を起こさせたり、摩耗によってスラッジ成分が発生してキャピラリチューブなどを詰まらせる問題があった。

【0005】そこで、オゾン層の破壊の危険がなく、地球温暖化効果も抑制されたメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサンなどの炭化水素系冷媒を用いることが検討されている。しかし、炭化水素系冷媒は分子内に塩素基などの活性基がなく冷媒自体が極圧剤として働くことがないので、前記の鉱油(ナフテン油、パラフィン油)やアルキルベンゼン油などの冷凍機油を使用したとしても圧縮機の摺動部における金属凝着に起因する焼き付きや、摩耗量が增大する恐れがある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、オゾン層の破壊の危険がなく、地球温暖化効果も抑制された炭化水素系冷媒を用いた冷凍サイクルにおいて使用される冷凍機油組成物であって、圧縮機への油の戻りの悪化や寝込み起動時の分離冷媒の吸い上げなどから圧縮機が潤滑不良になるなどの問題がなく、またドライヤやキャピラリチューブなどにスラッジなどが詰まる問題がなく、そして特に圧縮機の摺動部における焼き付きや、摩耗量の増大などの問題がない冷凍機油組成物を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、極圧添加剤を添加した鉱物油(ナフテン油、パラフィン油)やアルキルベンゼン油などの冷凍機油組成物を用いることにより課題を解決できることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0008】本発明の請求項 1 の発明は、冷媒として炭化水素系冷媒を用いた冷凍サイクルに使用する冷凍機油組成物であって、基油に極圧添加剤を添加したことを特徴とする炭化水素系冷媒用冷凍機油組成物である。

【0009】本発明の請求項 2 の発明は、請求項 1 記載の炭化水素系冷媒用冷凍機油組成物において、基油が流動点が $-15^{\circ}\text{C}$ 以下のナフテン油、パラフィン油、アルキルベンゼン油およびこれらの 2 つ以上の混合物から選択される油であり、極圧添加剤がトリクレジルホスフェートであることを特徴とする。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明で用いる炭化水素系冷媒としては、例えば、メタン、エタン、n-プロパン、i-

プロパン、*n*-ブタン、*i*-ブタン、*n*-ペンタン、*i*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*i*-ヘキサンなどの直鎖状あるいは分枝炭化水素あるいはこれらの混合物などから成る炭化水素系冷媒などを挙げることができる。

【0011】本発明で用いる冷凍機油組成物の基油は天然物あるいは天然物由来のものでも合成品でもあるいはこれらの混合物であってもよく特に限定されない。しかし、R12などのCFC系冷媒使用時に用いられていた流動点が-15℃以下のナフテン油、パラフィン油、アルキルベンゼン油などが入手も容易で安価で安定性がよく、しかも炭化水素系冷媒と相溶性があるので圧縮機への油の戻りの悪化や寝込み起動時の分離冷媒の吸い上げなどから圧縮機が潤滑不良になる問題がなく、好ましく使用できる。

【0012】本発明で用いる極圧添加剤は公知の極圧添加剤を用いることができる。具体的には例えば、硫黄系極圧添加剤、ハロゲン系極圧添加剤、りん系極圧添加剤、有機金属化合物系極圧添加剤、およびこれらの組み合わせからなる極圧添加剤を挙げることができる。

【0013】硫黄系極圧添加剤としては、具体的には例えば、硫化油脂類、ジベンジルサルファイド、有機ポリサルファイド、ポリフェニレンサルファイド、アルデヒドヒドロカーボンサルファイド、ジエタノールジサルファイド脂肪酸エステルなどを挙げることができる。

【0014】ハロゲン系極圧添加剤としては、具体的には例えば、塩素化パラフィンワックス、塩素化ナフタレン、塩素化ポリフェニル、塩素化アルキルベンゼンなどの塩素化炭化水素類、メチルトリクロステアレート、ペンタクロロペンタジエノイック酸などの塩素化カルボン酸誘導体、ベンジルアイオダイトなどのヨウ素化合物、ポリフッ化脂肪族カルボン酸、フロロアルキルポリシロキサンなどのフッ素化合物などを挙げることができる。

【0015】りん系極圧添加剤としては、具体的には例えば、トリクレジルホスフェートなどのホスフェート類、トリブチルホスファイトなどのホスファイト類などを挙げることができる。これらの中でもトリクレジルホスフェートは本発明において好ましく使用できる。

【0016】有機金属化合物系極圧添加剤としては、具体的には例えば、ナフテン酸鉛やオレイン酸鉛などのナフテン酸塩や脂肪酸塩、ジアルキルジチオリン酸亜鉛などのチオリン酸塩、チオカルバミン酸塩、アミンヘキサフルオロチタネートなどのチタン化合物、ジブチル錫サルファイドなどの錫化合物やジメチルジエチルゲルマニウムなどのゲルマニウム化合物、ジベンジルボレートなどのほう素化合物、ビス（トリオルガノシリル）ホスフェートなどのシリコン化合物などを挙げることができる。本発明においては上記の硫黄系極圧添加剤、ハロゲン系極圧添加剤、りん系極圧添加剤、有機金属化合物系極圧添加剤などの同種あるいは他種のを2つ以上組

み合わせて使用できる。

【0017】基油に対してさらに本発明の主旨を逸脱しない範囲において他の公知の添加剤を配合しても差し支えない。

【0018】本発明において極圧添加剤が有効である理由は明確でないが、金属表面が高い負荷とすべりを受け摩擦されるとき、微視的な凝着部分は高圧、高温になるが、冷凍機油中に金属と反応するような極圧添加剤があると無機金属化合物被膜が生じ、金属間の接触をさまたげ、一種の固体潤滑剤あるいは多孔質な含油膜として働くので応力の集中が緩和され、焼き付きが防止され、摩擦耗量も減少するものと考えられる。もちろんこの考えに限定されるものではない。極圧添加剤の選定に当たっては、化学的に活性過ぎると、過度の化学摩擦を生じたり、分解して腐食性の酸を生じ、さびや腐食の原因となって、安定性を損なうことがあるので、使用条件に適応したものを選択して、適宜の添加量範囲内で使用する必要がある。

【0019】以下、本発明を図1～2に基づいて説明する。図1に、蒸発気化した炭化水素系冷媒を圧縮して凝縮器bに吐出する電動型圧縮機a、同冷媒を凝縮液化する凝縮器b、同冷媒の圧力を減じる減圧器（キャピラリチューブ）c、液化冷媒を蒸発させる蒸発器dなどを順次冷媒管eでつないで形成した冷凍装置の冷凍サイクルを示す。fは冷凍サイクル中の水分を除去するためのドライヤである。

【0020】上記の電動型圧縮機aの形式は特に限定されず、具体的には、回転式圧縮機、レシプロ式圧縮機、振動式圧縮機、マルチベーン式回転式圧縮機、スクロール式圧縮機などを例示することができる。以下、図2に示す回転式圧縮機aの場合について説明する。

【0021】図2は、回転式圧縮機aの縦断面図である。1は密閉容器で、この容器内には上側に電動要素2が、下側にこの電動要素によって駆動される回転圧縮要素3が夫々収納されている。電動要素2はマグネットワイヤ4を有する固定子5とこの固定子の内側に設けられた回転子6とで構成されている。

【0022】回転圧縮要素3はシリンダ7と、回転軸8の偏心部9によってシリンダ7の内壁に沿って回転させるローラー10と、このローラーの周面に圧接されてシリンダ7内を吸込側と吐出側とに区画するようにバネ11で押圧されるベーン12と、シリンダ7の開口を封じるとともに、回転軸8を軸支する上部軸受13及び下部軸受14とで構成されている。

【0023】そして、上部軸受13にはシリンダ7の吐出側と連通する吐出孔15が設けられている。また、上部軸受13には吐出孔15を開閉する吐出弁16と、この吐出弁を覆うように吐出マフラ17とが取付けられている。

【0024】密閉容器1内には、炭化水素系冷媒として

ローラーが封入されており、底部にはこの冷媒と相溶性があり、トリクレジルホスフェートを 0.5～1.0 重量% 添加した流動点が -15℃ 以下の鉱油（ナフテン油およびパラフィン油からなる鉱油）からなる本発明の冷凍機油組成物 18 が封入されている。そして、冷凍機油組成物 18 は回転圧縮要素 3 の摺動部材であるローラー 10 とベーン 12 との摺動面を潤滑している。

【0025】19 は、密閉容器 1 に取付けてシリンダ 7 の吸込側に冷媒を案内する吸込管（銅パイプ）、20 は、密閉容器 1 の上壁に取付けられて回転圧縮要素 3 で

圧縮されて電動要素 2 を介して密閉容器 1 外に冷媒を吐出する吐出管（銅パイプ）である。

【0026】前記冷凍機油組成物 18 を使用した回転型圧縮機 a を運転すると、吸込管 19 からシリンダ 7 内の吸込側に流入した冷媒はローラー 10 とベーン 12 との協働で圧縮され、吐出孔 15 を通って吐出弁 16 を開放して吐出マフラ 17 内に吐出される。この吐出マフラ内の冷媒は電動要素 2 を介して吐出管 20 から密閉容器 1 外に吐出される。そして、冷凍機油組成物 18 は回転圧縮要素 3 のローラー 10 やベーン 12 などの摺動部材の摺動面に供給されて潤滑を行って循環して使用される。また、シリンダ 7 内で圧縮された冷媒が低圧側にリークしないようにしている。

【0027】長期にわたり高負荷運転してもローラー 10 やベーン 12 などの摺動部材の摺動面の焼き付きがなく、摩耗量が少なく安定して運転できた。また、圧縮機 a への冷凍機油組成物 18 の戻りの悪化や寝込み起動時の分離冷媒の吸い上げなどから圧縮機 a が潤滑不良になるなどの問題がなかった。ドライヤ f、減圧器（キャピラリチューブ）c はこの系内ではスラッジが詰まること

がなかった。ドライヤ f は水分のドライヤとして安定的に長期間にわたり使用できた。

【0028】なお、本発明は上記実施形態に限定されるものではないので、特許請求の範囲に記載の趣旨から逸脱しない範囲で各種の変形実施が可能である。

【0029】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

（実施例 1）プロパン冷媒（R290）を使用し、市販の冷凍機用ナフテン油にトリクレジルホスフェートを 0.5～1.0 重量% 添加した本発明の冷凍機油組成物を用いて、ASTM ファレックスピンブロックウエアテストを行った。焼付荷重（Lbs）の結果を図 3 に、ピン摩耗量（mg）の結果を図 4 に示す。図 3 および図 4 中の破線は、比較のために従来のクロロジフルオロメタ

ン（R22）を使用し、前記市販の冷凍機用ナフテン油にトリクレジルホスフェートを 0.5～1.0 重量% 添加した冷凍機油組成物を用いて同様にテストした結果を示す。

【0030】（比較例 1）トリクレジルホスフェートを添加しない市販の冷凍機用ナフテン油を用いた以外は実施例 1 と同様にテストを行った。焼付荷重（Lbs）の結果を図 3 に、ピン摩耗量（mg）の結果を図 4 に示す。

【0031】図 3 から、トリクレジルホスフェートを添加した本発明の冷凍機油組成物を用いた実施例 1 の場合は、焼付荷重が、トリクレジルホスフェートを添加しない比較例 1 の場合に比べて改良され、R22 の場合とほぼ同等の結果が得られることが判る。図 4 から、トリクレジルホスフェートを添加した本発明の冷凍機油組成物を用いた実施例 1 の場合は、ピン摩耗量が、トリクレジルホスフェートを添加しない比較例 1 の場合に比べて改良され、R22 の場合に近い結果が得られることが判る。

【0032】

【発明の効果】本発明の炭化水素冷媒用冷凍機油組成物を用いると、オゾン層の破壊の危険がなく、地球温暖化効果も抑制された炭化水素系冷媒を用いた冷凍サイクルにおいて、圧縮機への油の戻りの悪化や寝込み起動時の分離冷媒の吸い上げなどから圧縮機が潤滑不良になるなどの問題がなくなり、またドライヤやキャピラリチューブにスラッジなどが詰まる問題もなくなり、そして、特に圧縮機の摺動部における焼き付きや、摩耗量の増大などの問題がなくなる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の炭化水素冷媒用冷凍機油組成物を用いた冷凍装置の冷凍サイクルを示す説明図である。

【図 2】 図 1 に示した冷凍サイクルを形成した冷凍装置の回転式圧縮機の縦断面図である。

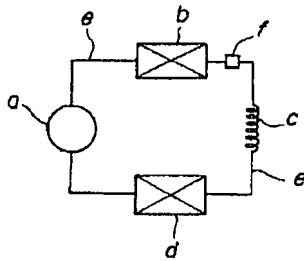
【図 3】 ASTM ファレックスピンブロックウエアテストによる焼付荷重を示すグラフである。

【図 4】 ASTM ファレックスピンブロックウエアテストによるピン摩耗量を示すグラフである。

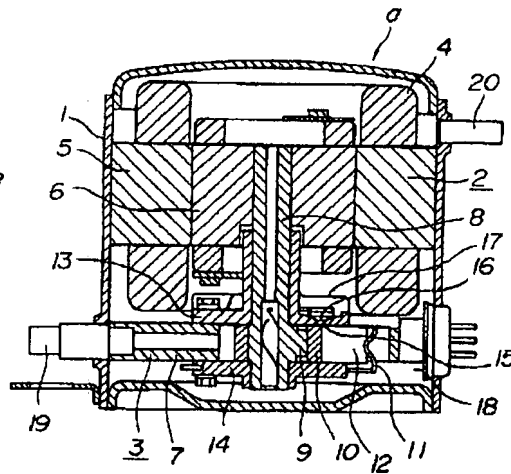
【符号の説明】

- a 電動型圧縮機
- b 凝縮器
- c 減圧器（キャピラリチューブ）
- d 蒸発器
- e 冷媒管
- f ドライヤ
- 18 冷凍機油組成物

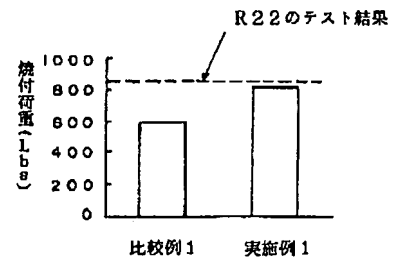
【図1】



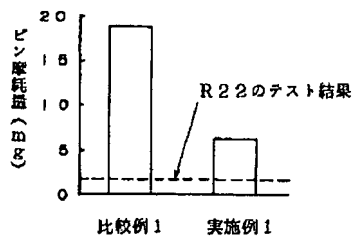
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C10N 40:30

識別記号

F I

テーマコード(参考)